

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-81957

(43)公開日 平成10年(1998)3月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/24			C 2 3 C 14/24	E
C 0 1 G 25/00			C 0 1 G 25/00	
C 2 3 C 14/14			C 2 3 C 14/14	D

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平9-157062	(71)出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日	平成9年(1997)6月13日	(72)発明者	近藤 知 神奈川県横浜市青葉区たちばな台2-7-3
(31)優先権主張番号	特願平8-152499	(72)発明者	窪田 吉孝 神奈川県相模原市東林間2-6-5
(32)優先日	平8(1996)6月13日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 蒸着材

(57)【要約】

【課題】本発明の目的は、EB-PVD法によっても十分に耐熱性及び耐衝撃性に優れている耐熱性被膜が形成できる新規な被覆用蒸着材及びその蒸着材を使用する蒸着方法を提供することにある。

【解決手段】安定化剤を含むジルコニアからなる焼結体であり、単斜晶の含有率が25～70%でかつ正方晶の含有率が3%以下であり、残部が立方晶であり、また嵩密度が3.0～5.0g/cm³で、気孔率が15～50%、気孔のモード径が0.5～3μmでありかつ0.1～5μmの気孔体積が全気孔体積の90%以上を占めることを特徴とする蒸着材、及び、気孔径分布曲線の半値範囲において、最大値が0.85μm以上であることを特徴とする蒸着材、並びに、その蒸着材を使用する蒸着方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】安定化剤を含むジルコニアからなる焼結体であり、単斜晶の含有率が25～70%でかつ正方晶の含有率が3%以下であり、残部が立方晶であり、また嵩密度が3.0～5.0 g/cm³で、気孔率が15～50%、気孔のモード径が0.5～3 μmでありかつ0.1～5 μmの気孔体積が全気孔体積の90%以上を占めることを特徴とする蒸着材。

【請求項2】請求項1に記載の蒸着材において、気孔径分布曲線の半値範囲において、最大値が0.85 μm以上であることを特徴とする蒸着材。

【請求項3】請求項1又は請求項2に記載の蒸着材において、正方晶の含有率が実質0%であることを特徴とする蒸着材。

【請求項4】請求項1～3に記載の蒸着材において、粒子の粒径が10 μm以下であり、20 μm以上の凝集粒子を含まないことを特徴とする蒸着材。

【請求項5】請求項1～4に記載の蒸着材を使用する蒸着方法。

【請求項6】請求項5に記載の蒸着方法において、蒸着方法が電子ビーム照射型蒸着方法であることを特徴とする蒸着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性及び耐衝撃性に優れ、安定した熔融プールを形成し、蒸着を行うことができる被覆用蒸着材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の耐熱性被膜の形成方法は、溶射法が一般的であったが、最近の蒸着法の開発に伴ってPhysical Vapor Deposition法（以下、PVD法と略す。）による耐熱性被膜の形成方法が実用化された。中でもElectron-beamを使用するEB-PVD法が注目され、文献（ADVANCED MATERIAL&PROCESS, Vol. 140, No. 6, No. 12, p. 18～22（1991））に記載されている様なEB-PVD法による耐熱性被膜の形成方法が数多く開発されている。

【0003】上記のEB-PVD法による耐熱性被膜の形成方法は、航空機エンジン等部品に対する耐熱被覆に使用されている。この被覆材として使用される蒸着材は、高温の燃焼ガスが直接当たる部分の部品に被覆されるため、優れた耐熱性が必要であり、そのため融点が高く高純度であることが必要であることが必要である。また、金属部品との密着性、熱サイクルにより剥離しないこと、燃焼ガスの成分により腐食しないこと、さらにはこの被膜の目的である金属部品の耐久性を増すために熱伝導度が低く、金属部品の表面温度の低下ができるだけ大きくなることが望ましい。これらの要求を満たす材料は現在迄数少なく、イットリアなどの安定化剤を含有し

たジルコニア粉末を成形した成形体を焼結して得られる焼結体が主に使用されている。

【0004】この安定化剤を含有したジルコニア焼結体から成る蒸着材は、融点が高く、更に高速で蒸着被膜を形成する必要があることから、蒸着材を高エネルギーで蒸発させることのできるエレクトロンビームを用いたEB蒸着方法を用いて製膜に供せられる。

【0005】このEB蒸着法は、ルツボにセットされた上記蒸着材に高エネルギーの電子ビームを急激に照射するため、通常の焼結体では熱衝撃により破壊を生じる。この蒸着材に破壊が生じた場合、蒸着材の供給に支障をきたすこととなり、電子ビームにより破損する蒸着材は実用上使用に耐えないものである。

【0006】そこで、この電子ビームの衝撃による破壊を解決する手段として、様々な特性を有する蒸着材が提案されており、その中で、ある手法により多孔質化して耐熱性及び耐熱衝撃性を向上させることが提案されている。

【0007】例えば、DE4302167C1に、Y₂O₃を0.5～25重量%含有し、密度3.0～4.5 g/cm³、単斜晶率5～80%、残部が正方晶又は立方晶であるジルコニア焼結体が記載されている。ジルコニアが安定化されていない場合、蒸着材製造の熱処理の際、高温では正方晶で安定であるが、降温時に正方晶から単斜晶への相変化をおこし、この相変化にともなってマイクロクラックが発生する。ここでは、この単斜晶の存在に伴うマイクロクラックの存在により耐割れ性が向上し、またある程度粒径を大きくすることによっても耐割れ性が向上することが記載されている。

【0008】しかしながら、このジルコニア焼結体を上記用途に使用すると、耐熱性及び耐熱衝撃性の向上が不十分であり、高出力のEB照射による急加熱により、割れが発生して長時間の定常作業が困難である。これは単斜晶が存在しマイクロクラックにより亀裂の進展が抑制される場合、又は、ある程度粒径を大きくした場合でも、焼結助剤として働くY₂O₃との混合状態や気孔サイズによってはEB照射時の急激な加熱により焼結が急激に進行して焼結による収縮に伴う応力に耐えられず破壊を生じてしまうことによると考えられる。

【0009】また、別のジルコニア焼結体として、特開平7-82019に、純度99.8%以上、粒径0.1～10 μmのジルコニア粒子と粒径1 μm以下のイットリア粒子を混合して、全体の70%以上が45～300 μmの粒径となるように造粒し、熱処理を行い、球状集合粉粒体全体の50%以上が45～300 μmとなるジルコニア粉粒を焼結してなる焼結体であり、その焼結体の気孔率が25～50%で、かつ0.1～5.0 μmの気孔径が全気孔の70%以上を占めるジルコニア質多孔焼結体からなる耐熱被膜用蒸着材が提案されている。

【0010】この方法において、従来の蒸着材よりもE

B照射による耐割れ性は改善されるが、上記の様に、この蒸着材は、粒径が大きく異なる粉粒から構成されているため、蒸着材の微細構造が不均一となり、蒸着を行うためEB照射により蒸着材を熔融させる際に、安定した熔融プールを形成しにくく、製膜のための操作が困難になり、蒸着により形成される耐熱被膜の耐久性が劣るという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これら従来の蒸着材が有する問題点であるEB照射時の耐熱衝撃性の改善、EB照射により熔融した熔融液の突沸現象の防止、安定した熔融プールの形成及び蒸発速度の安定性を改善した新規被覆用蒸着材およびその蒸着材を使用する蒸着方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、本願発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本願発明は、安定化剤を含むジルコニアからなる焼結体であり、単斜晶の含有率が25～70%でかつ正方晶の含有率が3%以下であり、残部が立方晶であり、また嵩密度が3.0～5.0g/cm³で、気孔率が15～50%、気孔のモード径が0.5～3μmでありかつ0.1～5μmの気孔体積が全気孔体積の90%以上を占める蒸着材を使用するとEB照射時に割れが生じないことを特徴とする新規な被覆用蒸着材及びその蒸着材を使用する蒸着方法に関するものである。

【0014】以下に本願発明の蒸着材の製造方法を説明する。

【0015】平均粒径が0.05μm～10μmのジルコニア粉末及び安定化剤を所定量調合した後、ボールミルなどの混合装置で、水やエタノール等の有機溶媒を用いて分散混合される。より粒径の大きい原料粉末を使用する場合でも、ボールミル等により粉碎することにより、最終的に蒸着材の粒径が所定の範囲内になるならば、当然用いることができる。混合の済んだスラリーは、スプレードライヤー、減圧乾燥、フィルタープレス等の通常の乾燥装置を使用することができる。また、スラリー中の有機バインダーを添加し成形しやすくすることもできる。

【0016】本願発明で言う安定化剤としては、イットリア、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化スカンジウム、IIIA族第6周期希土類金属酸化物（ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、カドミニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム）が例示され、これらの安定化剤は単独で使用しても、2種以上の安定化剤を使用してもよい。安定化剤はその用途に応じて

0.1～40wt%添加する。

【0017】安定化剤はその一部又は全部がジルコニアに固溶しているが、完全に均一に固溶している場合、加熱時に結晶粒子径が大きくなりすぎて耐熱衝撃性を損なうので好ましくない。例えば、7.1wt%のY₂O₃を添加したジルコニア焼結体の場合、EPMAにより1試料について20ポイントをランダムにスポット分析を行い、各点での安定化剤組成のwt%での仕込み組成からのずれの標準偏差をとった際に、この数値が0.45以上が好ましく、0.55以上がさらに好ましい。この数値が小さい場合、即ち、安定化剤の固溶が均一である場合、EB照射時の耐熱衝撃性が低く実用に供することができない。

【0018】本願発明の成形体を得るために調製されたジルコニア粉末及び安定化剤を含んだ粉末は、通常ゴム型等に充填し、冷間静水圧成形(CIP)装置を使用し、成形される。成形圧は本願発明では特に限定されない。

【0019】このようにして成形された成形体は通常熱処理が行われる。この熱処理温度はバインダーや吸着物が取り除かれる温度以上であれば特に限定されないが、通常は1000℃以上で焼成することが好ましく、1400℃以上で焼成することがより好ましい。本願発明の熱処理前の成形体はそれ自身加熱による収縮が小さく、1450℃で焼成した場合でも最大10%程度の収縮率である。収縮率が小さくとも、1000℃程度の温度域から収縮が起こる場合、EB照射時の加熱で焼結が進行する領域がより大きくなり、それに伴い応力の発生範囲も広がるため割れが起こりやすくなることから、この焼成は電子ビームによる加熱時の焼結進行による収縮を減らし、割れの抑制に効果がある。

【0020】更に本発明を詳細に説明する。本発明の蒸着材は主として安定化剤を含むジルコニアからなる焼結体で構成され、焼結体の結晶相は単斜晶の含有比率が25～70%でかつ、正方晶の含有比率が3%以下で、残部が立方晶である。単斜晶率が25%未満の場合、熱膨張及び結晶粒子径が大きくなり過ぎて耐熱衝撃性が損なわれ好ましくない。一方、単斜晶率が70%を超える場合、相転移に伴う亀裂の発生が多くなり、割れが生じたり、強度が著しく低下するために好ましくない。この単斜晶率は、30%～60%が、耐熱衝撃性の維持及び相転移に伴う亀裂の抑制の面から好ましい。即ち、単斜晶は成形体の1000℃以上の温度での焼結時に、正方晶へ相転移を起こし、この時に体積が約4%減少するため、熱膨張による体積膨張を打ち消し、耐熱衝撃性を高め、また、単斜晶の存在は焼結体中に多くのマイクロクラックを生成させ、このマイクロクラックは亀裂の成長を抑制する効果を持つ。以上のように、単斜晶の存在は耐熱衝撃性の向上に寄与する。

【0021】正方晶は3%以下であり、実質上0%であ

るのが好ましい。その理由は、正方晶が多くなると、安定化剤のジルコニアへの固溶が進んでおり、蒸着材の組成が均一であり、このような場合、EB照射の加熱により結晶粒子が大きくなりすぎ耐熱衝撃性が低下して好ましくないからである。

【0022】また、嵩密度は $3.0 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ であるが、その理由は、この嵩密度が 5.0 g/cm^3 を超える場合、EB照射時の局所的な加熱により熱応力により破壊が生じるので好ましくなく、一方、嵩密度が 3.0 g/cm^3 未満の場合、機械的強度が低下して取扱いが困難となり好ましくないからである。

【0023】その気孔率は $15 \sim 50\%$ であり、かつ $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の気孔体積が全気孔体積の 90% 以上を占めることを特徴とし、 95% 以上にすることが好ましい。気孔率を $15 \sim 50\%$ に限定する理由は、気孔率が 15% 未満の場合、EB照射時の局所的な加熱膨脹による熱応力により破壊が生じるため好ましくなく、逆に、気孔率が 50% をこえる場合、機械的強度が低下して取扱いが困難となり好ましくないからである。また、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の気孔径の気孔体積が 90% 未満になると耐熱衝撃性が不十分なものとなり好ましくない。

【0024】気孔の分布は、気孔モード径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲にある必要がある。この理由は、気孔モード径が $0.5 \mu\text{m}$ より小さく、小さい気孔の量が多くなると、EB照射時の加熱により気孔は焼結の進行により消滅してしまい、多孔質化の機能が消失してしまうからであり、逆に、気孔モード径が $3 \mu\text{m}$ を超える場合は、大きい気孔の量が多いため、蒸着材の機械的強度の低下や、蒸着材の熔融プールの安定性が損なわれるからである。

【0025】また、図1で示されている気孔径の分布曲線の半値範囲(C-D)において、最大値(D)が $0.85 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。その理由は、その最大値が $0.85 \mu\text{m}$ 未満であると、気孔径 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の気孔体積が全気孔体積の 90% 以上を占めていても、全体として径の小さい気孔の量が多くなり、EB蒸着時の加熱の際に気孔が消滅しやすく、耐熱衝撃性が不十分なものとなる。

【0026】また、粒子の粒径は $10 \mu\text{m}$ 以下であり、 $20 \mu\text{m}$ 以上の凝集粒子を含まないことが好ましい。粒子の粒径が $10 \mu\text{m}$ を超えたり、また $20 \mu\text{m}$ 以上の凝集粒子を含む場合、EB照射して蒸着材の熔融させて熔融プールを形成する際に、部分的に熔融しにくくなり、均一で安定した熔融プールの形成が困難となり、蒸着のための操作が難しくなりかつ蒸着により形成される耐熱被膜の質が低下して耐久性が低くなる。

【0027】また、たとえば 1400°C で焼結を行った場合、粒成長が起こって蒸着材の粒径が原料粉末の粒径より大きくなるが、このような場合でも蒸着材の粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、分散混合が

不十分であることや、分散媒中での原料粉末の凝集などにより蒸着材中に $20 \mu\text{m}$ 以上の凝集粒子を含まないことが好ましい。ここで言う蒸着材中の凝集粒子とは、粒子どうしが緻密に集合したもので、その凝集粒子の有無は走査型電子顕微鏡により明確に確認することが可能である。

【0028】また、更に本願発明は、電子ビーム蒸着装置により、本願発明の蒸着材を使用して、金属、セラミックス等の基板上にジルコニア薄膜を形成する方法及びこの方法によって得られた金属等の部品を提供するものである。

【0029】上記で説明したように、蒸着材が望ましい範囲の物性をもつように、原料粉末の物性や混合条件を選定し、得られた混合粉末を成形、焼成することによりEB照射時に割れが生じず、安定して蒸着を行うことができる新規な耐熱被覆用蒸着材を作製することができる。

【0030】また、更に本願発明は、その被覆用蒸着材を使用し電子ビーム等のエネルギービーム照射型蒸着方法により所望の基材に蒸着する方法をも包含するものである。

【0031】

【実施例】以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものでない。

【0032】実施例1

平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のジルコニア粉末 83.6 g と平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ のイットリア粉末 6.4 g に有機バインダーを $5 \text{ wt}\%$ (10 g)を加えて、ボールミル(容積: 1 リットル 、ボール: 2.5 kg)で1時間混合後、乾燥して得られた粉末をゴム型に詰めて(直径 35 mm 、厚さ 100 mm)、湿式冷間静水圧加圧装置(神戸製鋼社製、 $4 \text{ KB} \times 150 \text{ D} \times 500 \text{ L}$ 型)により圧力 1 トン/cm^2 で成形し、 1420°C で焼結して蒸着材を作製した。

【0033】実施例2

平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ のジルコニア粉末 83.6 g と平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ のイットリア粉末 6.4 g に有機バインダーを $5 \text{ wt}\%$ (10 g)を加えて、ボールミル(容積: 1 リットル 、ボール: 2.5 kg)で1時間混合後、乾燥して得られて粉末をゴム型に詰めて(直径 35 mm 、厚さ 100 mm)、湿式冷間静水圧加圧装置(神戸製鋼社製、 $4 \text{ KB} \times 150 \text{ D} \times 500 \text{ L}$ 型)により圧力 1 トン/cm^2 で成形し、 1420°C で焼結して蒸着材を作製した。

【0034】実施例3

平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ のジルコニア粉末 83.6 g と平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ のイットリア粉末 6.4 g に有機バインダーを $5 \text{ wt}\%$ (10 g)を加えて、ボールミル(容積: 1 リットル 、ボール: 2.5 kg)で1時間混合

後、乾燥して得られて粉末をゴム型に詰めて（直径35mm、厚さ100mm）、湿式冷間静水圧加圧装置（神戸製鋼社製、4KB×150D×500L型）により圧力1トン/cm²で成形し、1630℃で焼結して蒸着材を作製した。

【0035】実施例4

平均粒径5μmのジルコニア粉末1393.6gと平均粒径2μmのイットリア粉末106.4gを加えて、ボールミル（容積：2.5リットル、ボール：7.5kg）で1時間混合後、乾燥して得られて粉末をゴム型に詰めて（直径35mm、厚さ100mm）、湿式冷間静水圧加圧装置（神戸製鋼社製、4KB×150D×500L型）により圧力1トン/cm²で成形し、1490℃で焼結して蒸着材を作製した。

【0036】比較例1

平均粒径0.8μmのジルコニア粉末83.6gと平均粒径0.2μmのイットリア粉末6.4gに有機バインダーを5wt%（10g）を加えて、ボールミル（容積：1リットル、ボール：2.5kg）で16時間混合後、乾燥して得られて粉末をゴム型に詰めて（直径35mm、厚さ100mm）、湿式冷間静水圧加圧装置（神戸製鋼社製、4KB×150D×500L型）により圧力1トン/cm²で成形し、1350℃で焼結して蒸着材を作製した。

【0037】比較例2

平均粒径1.5μmのジルコニア粉末83.6gと平均粒径0.2μmのイットリア粉末6.4gに有機バインダーを5wt%（10g）を加えて、ボールミル（容積：1リットル、ボール：2.5kg）で1時間混合後、乾燥して得られて粉末をゴム型に詰めて（直径35

mm、厚さ100mm）、湿式冷間静水圧加圧装置（神戸製鋼社製、4KB×150D×500L型）により圧力1トン/cm²で成形し、1350℃で焼結して蒸着材を作製した。

【0038】比較例3

平均粒径0.2μmの4モル%のイットリアが固溶しているジルコニア粉末100gをゴム型に詰めて（直径35mm、厚さ100mm）、湿式冷間静水圧加圧装置（神戸製鋼社製、4KB×150D×500L型）により圧力1トン/cm²で成形し、1350℃で焼結して蒸着材を作製した。

【0039】比較例4

平均粒径0.2μmの4モル%のイットリアが固溶しているジルコニア粉末を平均粒径100μmの顆粒に造粒し、これを1200℃で仮焼した後、この粉末95gに有機バインダー5gを加え、ボールミル（容積：1リットル、ボール：2.5kg）で1時間粉砕混合し、乾燥して得られた粉末をゴム型に詰めて（直径35mm、厚さ100mm）、湿式冷間静水圧加圧装置（神戸製鋼社製、4KB×150D×500L型）により圧力1トン/cm²で成形し、1350℃で焼結して蒸着材を作製した。

【0040】実施例1～4及び比較例1～4で得られた蒸着材の気孔率（%）、気孔のモード径（μm）、0.1～5μmの気孔径分布（%）、気孔径分布曲線の半値範囲（μm）、単斜晶率（%）及び正方晶率（%）を以下の表1に示す。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
単斜晶率（%）	55	51	34	51	40	40	ほぼ0	ほぼ0
正方晶率（%）	0	0	0	0	0	0	84	83
かさ密度（g/cm ³ ）	3.6	3.9	3.5	3.8	3.6	3.5	3.6	3.7
気孔率（%）	40	35	42	36	41	42	41	39
気孔のモード径（μm）	0.9	0.93	1.7	1.5	0.47	0.65	0.088	4.1
0.1～5μmの気孔径分布（%）	96.7	96.7	98.4	98.7	97.8	97.6	0	88.2
半値範囲（μm）	0.25～0.85	0.45～1.38	0.88～2.52	1.17～1.87	0.36～0.59	0.45～0.82	0.054～0.071	2.88～5.13
SEMによる粒径（μm）	0.8	1.8	2.5	6	1.2	2	0.1～0.2μm	1～50μm
E B照射試験結果1	可能	優良	優良	優良	破壊	破壊	破壊	亀裂発生
E B照射試験結果2	可能	良好	優良	良好	—	—	—	破壊

【0042】表1に示された蒸着材の各物性値は、以下に示す方法により求めた。

【0043】嵩密度：蒸着材の嵩密度は、円柱状をした試料を電子天秤で測定した重量とマイクロメーターで測定した形状寸法から算出した。

【0044】気孔率、気孔径分布、気孔モード径、気孔体積、気孔径分布の半値範囲及びその最大値：水銀ポロシメーター（ボアサイザ：島津製作所社製、MIC-9320型）により測定した。

【0045】水銀ポロシメーターで得られる測定値は、水銀に圧力を掛けて気孔を有するサンプル中に水銀を圧入し、圧力と侵入した水銀の積算容積の関係から得られ

る。すなわち、ある直径を有する気孔に水銀が入るための圧力は、Washburnの方程式があり、この式を用いることにより、圧入圧力と侵入した水銀の積算容積の関係が気孔の直径とその直径よりも大きな直径を有する気孔に侵入した水銀の容積の関係として求めることができる。そして、この侵入した水銀の容積は水銀の密度で除することにより、その気孔径よりも大きな気孔の容積を示す。

【0046】この気孔径と気孔容積の関係は通常、水銀の表面張力、接触角や測定装置の構造からくる水銀頭などの必要な補正がなされる。

【0047】水銀ポロシメーターで得られた気孔径と気

孔の積算容積の関係から以下の値が求められる。更に、以下測定値の説明の中で使用したAからDの意味を図1中に説明した。

【0048】気孔率(%) : (得られた全気孔容積/サンプルの見掛け容積) × 100%

気孔モード径(B) : 気孔径と積算気孔容積の関係の変化率(微分値)の曲線(A)、すなわち、気孔径分布曲線(A)における最大ピーク値に相当する気孔径(B) 気孔径分布と半値範囲(C~D)及びその最大値

(D) : 図1に示した気孔径分布曲線(A)のピーク高さの1/2の気孔径のピーク幅を気孔径分布の半値範囲(C~D)とする。また、半値範囲の大きい方の気孔径を最大値(D)とする。

【0049】平均粒子径 : 粉末の平均粒子径の測定は、粉末をあらかじめ成形した後、平面を出した面を走査型電子顕微鏡を観察し、インタセプト法により求めた。

【0050】蒸着材の場合も、同様に平面をだした後、平面を走査型電子顕微鏡を観察し、インタセプト法により求めた。

【0051】単斜晶率及び正方晶率は、X線回折機(マックサイエンス社製、M×p³ VA型)により、回折ピークを得て、以下の計算式、数1及び数2により求めた。

【0052】

【数1】

$$\text{単斜晶率}(\%) = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_{t,c}(111)}$$

$I_m(111)$: 単斜晶(111)のピークの積分強度

$I_m(11\bar{1})$: 単斜晶(11 $\bar{1}$)のピークの積分強度

$I_{t,c}(111)$ = 正方晶(111)と立方晶(111)のピークの積分強度の和

【0053】

【数2】

$$3I_t(400)$$

$$\text{正方晶}(\%) = (100 - \text{単斜晶}(\%)) \times \frac{3I_t(400) + 2I_c(400)}{3I_t(400) + 2I_c(400)}$$

$I_c(400)$: 立方晶(400)のピークの積分強度

$I_t(400)$: 正方晶(400)のピークの積分強度

【0054】また、EB出力0.27kw及び5kwの2種類のEBで照射試験(EB照射試験1、測定条件: 加速電圧9kV、電流30mA、減圧 $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ Torr、EB照射試験2、測定条件: 加速電圧5kV、電流1A)を行い蒸着材の亀裂の発生の有無を検討した。その結果を表1に示した。また出力5kwのEBで蒸着材の熔融状態を検討した。その結果も表1に示した。

【0055】

【発明の効果】本発明の方法により、EB照射によっても割れの生じない被覆用蒸着材が得られ、この蒸着材は、例えば、航空機エンジン等部品に対する耐熱被覆に

使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】気孔径分布曲線の半値範囲を得る方法を示す図である。

【符号の説明】

A : 気孔径分布曲線

B : モード径

C : 半値の最小値

D : 半値の最大値

CからD : 半値範囲

h : ピークの高さ

1/2h : ピークの高さの1/2

【図1】

